

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑮ 公開特許公報 (A)

昭60-145942

⑯ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 昭和60年(1985)8月1日

C 04 B 16/06  
20/026977-4G  
6977-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑱ 発明の名称 セメント製品補強用粉碎繊維

⑲ 特 願 昭59-1350

⑳ 出 願 昭59(1984)1月10日

㉑ 発 明 者 金 子 良 一 富山市下新北町8丁目1番9号

㉒ 発 明 者 桔 梗 隆 富山市清水町9丁目7番5号

㉓ 発 明 者 作 田 修 富山市豊丘町8番地9

㉔ 出 願 人 株 式 会 社 興 人 東京都港区新橋1丁目1番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

セメント製品補強用粉碎繊維

## 2. 特許請求の範囲

1) グリセリン類を8〜30%含有する分散性がすぐれた乾式法及び半乾式法セメント製品補強用粉碎繊維。

2) グリセリン類がグリセリン・エチレングリコールである事を特徴とする特許請求の範囲第一項記載のセメント製品補強用粉碎繊維。

3) パルプシートにグリセリン類を乾式法に於て8〜48重量%を塗布含浸せしめた後、粉碎する事を特徴とする分散性及びセメント補強効果がすぐれた粉碎繊維の製造方法。

## 3. 発明の詳細を説明

本発明は予めグリセリン<sup>（乾）</sup>を含有させた後<sup>（乾）</sup>粉碎する事を特徴とするセメント補強用高分散性粉砕パルプ繊維に関するものである。

近年石綿使用製品において環境衛生上の見地か

ら石綿の発ガン性が問題となり、欧米においては法的に禁止されようとしている。このため石綿に代る安全性の高い代替繊維が各方面において急務に求められている。特にセメント製品補強用の石綿の場合はスレート製品として大量に出回っているが、コスト的にも物性的にも適当な代替品がないのが現状である。

スレート製品においては一般にシート形成時に水を大量に使用して抄造する湿式法と練り状態まで抑えた半乾式法、又、水を極端に抑えた乾式法がある。本発明においては特に後二者の方法において効果を発揮する事を目的としている。乾式法（以後半乾式法を含む）では湿式法と相違し、水の中で繊維を明解解離する事がないためセメントマトリックス中での分散が十分にできず、石綿に代替できる程度の親和性、混合性、分散性、流動性の良好な繊維が製造されていない。奥にオートクレーブ処理（例えば180℃、10MPa、10時間）のような高温高圧下のセメントアルカリ性に耐え得る繊維は非常に少ない。例えばガラス

繊維はセメントのアルカリに侵食され易い事から、耐アルカリ性付与が必要であり、酸化ジルコニウム添加、イットリウム添加、表面への耐アルカリ薬品のコーティング等提案されている。セメントマトリックス中への混合法もかなり難しく、養生法も常温養生に耐えてもオートクレープ処理に耐えるものは見出されていない。合成繊維についてもポリビニルアルコールアセタール化繊維（特開昭57-171716号公報）、ポリアクリル系繊維（特開昭58-38375号公報）等種々開示されているがオートクレープ処理には耐えない。この他にポリアミノ繊維（特開昭57-88050号公報）、炭素繊維等オートクレープ処理に耐える繊維も出現しているが、これら合繊は表面平滑なこととセメントマトリックスとの親和性、混合性、分散性、流動性、コストにおいてバルブ繊維に比べても乾式法補強材としては劣る。

バルブ繊維は一般には吸水する事によりわずかに膨潤し、乾燥により収縮しほぼ元の形に戻る。pH5以下の酸性環境下では加水分解を受け、pH1

2以上のアルカリ性環境下では水単独の場合よりも膨潤がやや大きいと共に一部の低分子物質が溶解する。セメント補強材として用いる場合、オートクレープ養生条件下でもセメントから遊離するアルカリによりpHが約1.2になるためバルブ繊維はわずかに溶解し補強効果を低下する傾向があった。又、上記の吸水膨潤、乾燥収縮によるバルブとセメントマトリックスの空隙発生もバルブ繊維の補強効果を十分に発揮させない原因の一つであった。過去においてはバルブ繊維は専ら湿式法において多用され、あくまでも石綿の水中分散安定剤的使用であった。そのため安価な故にバルブが使われる事が多かった。近年バルブ比率の高いバルブセメント板が普及してきたが、目的は内装用であり曲げ強度も100%弱と弱く、強度を必要とする外装材には向かない。又、バルブにグリセリン類を含浸せしめてコンクリート製品に添加する方法は特開昭57-28884号により提案されている。しかし、この方法は水溶性を有する硫酸石灰系原料、アルミナ石灰系原料の単独または二種

以上の混合物に発泡剤又は起泡剤及びグリセリン類を添加したセルローズ繊維を添加したコンクリート製品の製造方法であり、途中でセメントスラリーの工程を経過する湿式法であり、添加するセルローズ繊維は粉砕処理が行われていない。このように粉砕処理をしていないグリセリン等含浸セルローズ繊維を乾式法及び半乾式法セメント製品の製造に供してもセルローズ繊維は塊状で分布するだけで均一に分散せず、すぐれた補強効果は認められない。

本発明者らは乾式法でのセメント補強用として粉砕バルブを利用すべく鋭意研究した結果グリセリン類をバルブに遊布・含浸した後粉砕したバルブが乾式又は半乾式セメント製品に対しすぐれた補強効果を有する事を見出し、本発明に到達したものである。

グリセリン類をバルブ繊維に含浸させる事により、グリセリン類はバルブ繊維中に均一に分散すると同時にバルブ繊維中の空気を追い出し、繊維の収縮、体積減少を生ずる。グリセリン類はいず

れも水溶性であり、一般に起泡剤、保湿剤として用いられているものであり、バルブ繊維に含浸しても同様な性質を示し外部からの給水に対してはグリセリン類を含浸させない場合に比べ優れた吸水速度を示す。グリセリン類を含浸したバルブ繊維は含水セメントマトリックス中においてはセメントから溶出するカルシウムをグリセリン類が一部溶解補強し同時に強い緩衝作用をなし、pH上昇を抑制し、バルブ繊維のアルカリによる劣化を防いでいるものと考えられる。又、グリセリン類によるバルブ繊維の柔軟作用及び潤滑作用によりバルブ繊維間のからみの減少、セメントマトリックスとの混合時の混合性、射分性、流動性の向上が得られる。更にグリセリン類の沸点がオートクレープ条件の180℃近辺以上であり気化は起らないことも好結果をもたらす。

本発明において用いられるグリセリン類としてはグリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノ

ールアミン、低分子量ポリエチレングリコール（分子量600以下）等を単独又は混合して用いる事ができるが、中でも効果・安全性・取扱い・価格面よりみてグリセリン、エチレングリコールが推奨される。

又、本発明に用いるバルブは特定するものではないが、セメント補強用としては耐アルカリ性の大きいものが望ましく、例えばクラフトバルブ、高アルファセルローズバルブ等の化学バルブが特に好ましいが、紙バルブでも使用できる。

製品中のバルブ含量は製品の耐火性、粉末バルブの混合性、所望強度等を考慮すると8重量%以下が望ましい。その製製品比重はほぼ1.4以上の密度となる。又、使用するセメントはポルトランドセメント、高炉セメント、シリカセメントが適する。

次にバルブに対するグリセリン類付着法としてはバルブシートに対してグリセリン類を塗布含浸後粉砕する方法と粉砕バルブに対してグリセリン類を粉砕付着させる方法がある。しかし後者は粉

砕バルブへのグリセリン類の均一散布が難しく、処理装置も複雑であるため、シート法の方が好ましいが、これに限定するものではない。シート状バルブにグリセリン類を塗布するにはバルブ水分、グリセリン類塗布量に応じてグリセリン類単独又は水溶液として塗布含浸させる。バルブシートへのグリセリン類を含めた水分付着量はグリセリン類のバルブシート中への均一含浸及び粉砕機での粉砕性から限定され、乾燥バルブに対し7~48%、好ましくは15~35重量%がよい。その内グリセリン類の塗布量はバルブに対し8~48重量%（含浸後含有率換算で8~30%）、好ましくは6~25重量%がよい。グリセリン類の含有率が8重量%以下では十分に効果を発揮せず、25重量%を超えるとセメントマトリックスとの親和性、混合性、分散性、流動性等では問題ないが、セメント製品への補強効果が顕打ちとなり経済的に無駄なものとなるため実用的でない。バルブシートにグリセリン類を塗布含浸することによりバルブの粉砕動力の低減、粉砕機の磨耗減少、バル

ブ繊維の切断が減少され補強効果の小さい微粉部分の減少をもたらす。

グリセリン含浸後のバルブシートの粉砕方法は、特に限定されるものではないが、好ましくは、ハンマーミル、自由ミル形式の粉砕機で粗砕、精砕の2段階形式がよい。グリセリンを塗布含浸した後粉砕した粉砕バルブはグリセリン類無添加品に比べ柔軟になっているため見掛容積も小さくなり保管・運搬上も有利となる。製品水分は20%以下の方が粉砕バルブの団塊化を防ぐために好ましい。粉砕度の判定は粉砕バルブを水中に懸濁させてみるか、正確には浸式簡別試験による繊維長分布をみて判断する事ができる。又、グリセリン類含有粉砕バルブは吸水速度が顕著に向上するためセメント製品の補強材以外にも利用可能である。

以下に実施例によって更に具体的に説明するが、これらに限定されるものではない。

なお、実施例中の特性値測定法は以下のとおり、

#### (1) 分散性

攪拌機付オムニミキサーにポルトランドセメ

ント47.5部、シリカ粉末47.5部を入れて予め攪拌混合した後、粉砕バルブ・繊維を5部添加した後、再び攪拌して1分後、2分後及び3分後に各2箇所からサンプリングする。これを8回繰り返した。経時毎の各々計6サンプルについて950℃乾燥減量分（即ち、バルブ重量相当分）を求め、乾燥重量に対し、減量分の標準偏差値を求め、バルブ含有率0.05で除し100倍して百分率とした。

#### (2) 吸水速度

内径12.5mmのガラス管に試料1gを詰め高さを8cmにし、下端を水面に付けてから全体に水が浸透するに要した時間(秒)を求めた。

#### 実施例1及び比較例1

広葉樹材未晒クラフトバルブ気乾シート10.0部（水分7.5重量%含有）に50重量%グリセリン水溶液20部を塗布し、一晚室温放置後約3cm角に切断し、奈良機械製自由ミルM-2型で1mm径孔のスクリーンを付けて粉砕し、グリセリン含有粉砕バルブを得た。（実施例1）

比較のためグリセリン水溶液の代りに通常の水を用いて実施例1と同様の処理を行い、粉砕バルブを得た。(比較例1)

以上で得られた粉砕バルブの繊維長分布(湿式離別試験法)、セメント粉との乾式法混合分散性、嵩比重、吸水速度の特性測定値を表1に示す。

実施例2～5、比較例2～5

各種バルブについて実施例1と同様に処理してグリセリンを80%含浸せしめた後、粉砕したバルブ(実施例2～5)及び同様にグリセリン水溶液の代りに通常の水を用いて処理した後粉砕したバルブ(比較例2～5)について嵩比重、吸水速度の特性測定値を表1に示す。

参考例1～9

実施例1並びに比較例1で得られた粉砕バルブ、及びその他表2に示した繊維類を実施例1及び比較例1と同様にして、グリセリン水溶液、エチレングリコール水溶液又は水を含浸せしめ、グリセリン又はエチレングリコールを表2に示す重量%含浸せしめた後粉砕したバルブ又は繊維を得た。

次いでポルトランドセメントとシリカ粉末を等量と上記粉砕バルブ及び繊維を表2に示すように5重量%又は8重量%となるように混合し、攪拌機付ミキサーで8分間空練りした後、混合物100部に対し水を17部添加して更に5分間攪拌し、成形原料を得た。

次いでこれを厚さ8mmの板状にプレス成形(100kg/cm<sup>2</sup>)した後、常温で2日間密閉養生後オートクレーブで10kg/cm<sup>2</sup>×180℃×10時間の水蒸気養生を行ない、セメント板を得た。

これらのセメント板について曲げ強度を測定した結果を表2に示した。

(以下 余 白)

表 - 1

繊維名		実施例1 L材未磨 クラフトバルブ —(I)	比較例1 L材未磨 クラフトバルブ —(II)	実施例2 L材未磨 クラフトバルブ	比較例2 L材未磨 クラフトバルブ	実施例3 L材未磨 クラフトバルブ	比較例3 L材未磨 クラフトバルブ	実施例4 L材未磨 サルファイトバルブ	比較例4 L材未磨 サルファイトバルブ	実施例5 L材未磨 サルファイトバルブ	比較例5 L材未磨 サルファイトバルブ
グリセリン含浸(wt%)		10	0	8	0	8	0	8	0	8	0
湿式離別 試験結果	25メッシュ以下	88	88								
	25～40メッシュ	87	22								
	40～80 "	18	11								
	80～150 "	5	9								
	150メッシュ通過	12	25								
分散性	1分浸漬後	3.0	9.5								
	2分浸漬後	2.6	7.2								
	3分浸漬後	2.6	2.8								
その他	嵩比重(g/cm <sup>3</sup> )	0.075	0.058	0.055	0.048	0.055	0.048	0.061	0.053	0.047	0.040
	吸水速度(秒)	60	174	155	306	29	41	28	36	25	84
	吸水率(%)	10.5	8.0								

表 - 2

繊維名	参考例1 (#1)	" 2 (#2)	" 3	" 4	" 5	" 6	" 7	" 8	" 9
	L材未磨 クラフトバルブ —(I)	N材未磨 クラフトバルブ —(II)	N材未磨 クラフトバルブ —(III)	N材未磨 クラフトバルブ —(IV)	N材未磨 クラフトバルブ —(V)	N材未磨 クラフトバルブ —(VI)	N材未磨 クラフトバルブ —(VII)	N材未磨 クラフトバルブ —(VIII)	N材未磨 クラフトバルブ —(IX)
グリセリン含浸(wt%)	10	0	20		8	8	0	10	0
エチレングリコール(%)				10					
セメント板への バルブ添加率(%)	5	5	5	5	5	3	3	3	3
曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	204	181	212	198	189	191	140	167	104

(#1)  
実施例1の粉砕バルブ使用  
(#2)  
比較例1の粉砕バルブ使用

以上、実施例1～5、比較例1～5及び参考例1～9の結果から次の事が明らかであることがわかる。

グリセリンを含浸させた後粉砕したバルブはグリセリンを用いないで水を含浸させた後粉砕したバルブに比べ

- (イ) 微粉砕バルブ含有率が少ない。
- (ロ) 乾式法におけるセメントマトリックスとの混合性にすぐれ、短時間で均一に混合する。
- (ハ) 嵩比重が大きく、流動性がよく、吸水速度も速い。
- (ニ) セメント板に添加した場合、セメント板の曲げ強度への寄与が著しく大きい。
- (ホ) バルブ粉砕時の粉砕動力もかなり軽減される。

特許出願人 株式会社 興人

Japanese Patent Appln. No. 521917/95  
 Your Ref.: 21164 JP  
 (Our Ref.: CH:KHR, W-57-77/961210)

# English Translation of Citation 2

## Citation 2

Publication No.: Sho 60-145942 A  
 Date of Publication: August 1, 1985  
 Application No.: Sho 59-1350  
 Date of Filing: January 10, 1984  
 Title of the Invention: PULVERIZED FIBER FOR REINFORCING CEMENT  
 ARTICLE  
 Applicant: KANZAKI PAPER MFG CO. LTD.

## Claims

1. A pulverized fiber for reinforcing cement articles by the dry or semi-dry method which contains 3 to 30 % of glycerins and has excellent dispersibility.
2. The pulverized fiber for reinforcing cement articles of claim 1, wherein the glycerins are glycerin and ethylene glycol.
3. A method for producing pulverized fibers which excel dispersibility and an effect of reinforcing cement comprising coating and impregnating a pulp sheet with glycerins in an amount of 3 to 43 weight% based on the bone dry pulp, and thereafter pulverizing the resulting product.

## Detailed Explanation of the Invention

This invention relates to a high dispersibility pulverized pulp fibers for reinforcing cements articles obtained by previously incorporating glycerins therewith and thereafter pulverizing the resulting product. In recent years, asbestos articles have caused an issue of carcinogenicity from the standpoint of environmental hygiene and are going to be prohibited by law in Europe and North America. For that account, high safety fibers substituted for asbestos are rapidly demanded in every field. Particularly in the case of asbestos for

Japanese Patent Appln. No. 521917/95  
Your Ref.: 21164 JP  
(Our Ref.: W-57-77/961210)

reinforcing cement articles, a large quantity of slate articles have been appearing on the market but the present situation is that there are no suitable substitutions from the standpoints of cost and properties.

In the slate products, generally there are a wet method of sheet making with the use of a large amount of water on sheet-forming to make a sheet, a semi-dry method of suppressing the amount of water used up to a kneading state and a dry method of extremely suppressing the amount of water used. This invention has an object to exhibit effects particularly in the latter two methods. Differently of the wet method, fibers cannot be sufficiently dispersed into the cement matrix according to the dry method (hereinafter including the semi-dry method) since the fibers have not undergone beating/fibrillation in water, and fibers having good affinity, mixing properties, dispersibility and flowability which can be substituted for asbestos have not been produced. Furthermore, there are very few fibers capable of withstanding cement alkalinity under high temperatures and high pressures as in autoclave treatment (for example, 180°C, 10 kg/cm<sup>2</sup>, 10 hours). For example, glass fibers have to be endowed with alkali resistance due to the easy corrosion by the alkalis of cement, and addition of zirconium, addition of yttrium, coating of an alkali-resistance chemical on the surface of glass fibers and the like have been proposed. The method of mixing the glass fibers thus treated into the cement matrix is considerably difficult, and as the curing method, the glass fibers which withstand normal temperature curing and, in addition, withstand the autoclave treatment are not found. With synthetic fibers, various fibers including, for example, polyvinyl alcohol acetalized fibers (JP-A S57-171716) and polyacrylic fibers (JP-A S58-38375) are disclosed but these fibers cannot withstand the autoclave treatment. In addition, polyamino fibers (JP-A S57-88050), carbon fibers and the like

Japanese Patent Appln. No. 521917/95  
Your Ref.: 21164 JP  
(Our Ref.: W-57-77/961210)

which withstand the autoclave treatment have been appearing but these synthetic fibers have surface flatness and are inferior in the affinity with the cement matrix, mixing properties, dispersibility and cost even to pulp fibers as the reinforcing material by the dry method.

In general the pulp fibers slightly swell by absorbing water and shrink on drying to return to almost original forms. The pulp fibers undergoes hydrolysis under acidic wet conditions at a pH of 5 or less and a little more swell under alkaline wet conditions at a pH of 12 or more than in water alone and part of low-molecular substances is dissolved. When the pulp fibers were used as a cement reinforcing material, they were sometimes slightly dissolved to tend to lower the reinforcing effect since the pH comes to about 12 by the alkalis freed from the cement even under the autoclave curing conditions. Further, void formation of the pulp and the cement matrix due to the above described swelling by absorption of water and shrinkage on drying is one of the causes not to sufficiently exhibit the reinforcing effect of the pulp fibers. In the past, the pulp fibers were chiefly used in the wet method and were used as the water dispersion stabilizer for asbestos to the end. Thus, inexpensive wastepaper pulp was frequently used. In recent years, pulp cement plates having a high pulp ratio have been widely spread but the object is to use them as interior finishing materials which have a flexural strength as weak as 100 kg/cm<sup>2</sup> and are not suitable as exterior materials requiring strength. Further, the method of impregnating pulp with glycerins to add the resulting pulp to concrete articles is proposed by JP-B S57-28384. However, this method comprises adding a combination of one or a mixture of two or more of a calcium silicate raw material and a calcium alumina raw material which have hydraulicity with a blowing agent or a foaming agent and glycerins to cellulose fibers to produce concrete articles and is a wet



Japanese Patent Appln. No. 521917/95

Your Ref.: 21164 JP

(Our Ref.: W-57-77/961210)

method which passes through a cement slurry step on the way, and the cellulose fibers to be added have not undergone pulverization treatment. Even when such cellulose fibers having not undergone pulverization and having been impregnated with glycerins or the like are provided for the production of cement articles by the dry method and the semi-dry method, the cellulose fibers are merely dispersed in lumps and not uniformly dispersed, and an excellent reinforcing effect cannot be recognized.

As the result of strenuous investigations of utilization of pulverized pulp as a cement reinforcing material in the dry method by the present inventors, it has been found that the pulp obtained by coating/impregnating pulp with glycerins and thereafter pulverizing the obtained pulp has an excellent reinforcing effect on cement articles produced in the dry or semi-dry method, and the present invention has been achieved.

By impregnating pulp fibers with glycerins, the glycerins are uniformly dispersed among the pulp fibers and, simultaneously, and the air is excelled among the pulp fibers to cause fiber shrinkage and volume reduction. The glycerins are all water soluble and are generally used as a wetting agent or a humectant and the same properties are shown even when the pulp fibers are impregnated with them and exhibit an excellent water absorption rate when water is supplied from outside compared to the case where the pulp fibers are not impregnated with glycerins. It is thought that with the pulp impregnated with glycerins, the glycerins partially dissolve and trap the calcium eluted from cement in the water-containing cement matrix and, simultaneously, perform a slight buffering action to inhibit the rise in pH and prevent the deterioration of the pulp fibers by alkalis. Further, by the softening action and the wetting action of the pulp fibers by glycerins, interlocking of pulp fibers is reduced and on mixing with the cement matrix, mixing properties, resistance to separation and flowability can

Japanese Patent Appln. No. 521917/95  
Your Ref.: 21164 JP  
(Our Ref.: W-57-77/961210)

be improved. Furthermore, the boiling points of glycerins are approximately 180°C or higher which are the autoclave conditions, and extreme volatilization is not caused to bring about favorable results.

As the glycerins which are used in this invention, glycerin, ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol, diethanolamine, triethanolamine, low-molecular-weight polyethylene glycols (having a molecular weight of 600 or less) and the like can be used singly or as a mixture and of them, glycerin and ethylene glycol are recommended from the standpoints of effects, safety, handling properties and cost.

Further, the pulp which is used in this invention is not particularly limited and is desirably the one for reinforcing cement that has high alkali resistance, and chemical pulp such as kraft pulp and high  $\alpha$ -cellulose pulp is particularly preferred, and even wastepaper pulp can be used.

The content of pulp in articles is desirably 8 weight% or less in consideration of the fire resistance of the articles, the mixing properties of the powdered pulp, necessary strength and the like. In this instance, the specific gravity of the articles comes to a density of approximately 1.4 or more. Further, the cement suitable in use is portland cement, portland blast-furnace slag cement or portland pozzolan cement.

Next, as the method of attaching glycerins to pulp, there are a method of coating/impregnating a pulp sheet with glycerins and thereafter pulverizing the obtained sheet and a method of spraying/attaching glycerins onto pulverized pulp. However, the latter has a difficulty in uniformly spraying the glycerins on to the pulverized pulp and its treating apparatus is complicated, and accordingly the sheet method is preferred but the coating/impregnation method is not limited thereto. In order to coat glycerins on sheet pulp, the sheet pulp may be

Japanese Patent Appln. No. 521917/95  
Your Ref.: 21164 JP  
(Our Ref.: W-57-77/961210)

coated/impregnated with glycerins alone or their aqueous solution depending on the water content of the pulp and the amount of the glycerins coated. The amount of attaching water including the glycerins on to the pulp sheet is limited by the uniform impregnation with the glycerins into pulp sheet and the pulverization properties in a pulverizer, and may be 7 to 43% based on the bone dry pulp, preferably 15 to 35 weight%. Of these amounts, the coating amount of the glycerins is 3 to 43 weight% (3 to 30% in terms of the content after impregnation), preferably may be 6 to 25 weight%. Contents of 3 weight% or less of the glycerins do not exhibit sufficient effects and contents of more than 25 weight% have no problem in compatibility with the cement matrix, mixing properties, dispersibility, flowability and the like but the reinforcing effect on cement articles reaches a limit and such amounts come to economically useless and are not practical. By coating/impregnating the pulp sheet with the glycerins, the reduction of the pulverization power of pulp and the reduction of cutting pulp fibers bring about the reduction of forming minutely divided portions having a small reinforcing effect.

The method of pulverizing the pulp sheet after impregnation with the glycerins is not particularly limited, and two stages of coarse pulverization and fine pulverization may be suitably performed with the use of a hammer mill and a pulverizer of the free-mill style. The pulverized pulp after coating/impregnation with the glycerins and successive pulverization becomes more flexible than the glycerin-free pulverized pulp, and accordingly the apparent volume is also rendered smaller, and such pulverized pulp is advantageous from the standpoint of storage/transportation.

The water content of articles is preferably 20% or less to prevent formation of a mass of the pulverized pulp. The degree of pulverization can be judged by suspending the pulverized pulp

Japanese Patent Appln. No. 521917/95  
Your Ref.: 21164 JP  
(Our Ref.: W-57-77/961210)

in water or precisely by finding the distribution of the fiber length by the wet screening test. Further, the glycerin-containing pulp remarkably improves the water absorption rate, and accordingly can be utilized as materials other than the material for reinforcing cement articles.

This invention will be further specifically explained by examples but this invention is not limited thereby.

The measuring methods of the property values in the examples are as follows.

(A) Dispersibility

In an omnimixer equipped with an agitator, 47.5 parts of Portland cement and 47.5 parts of silica powder were charged and previously agitated and mixed, and thereafter 5 parts of pulverized pulp fibers were added thereto and the resulting mixture was agitated again to sample the obtained mixture after 1 minute, 2 minutes and 3 minutes, respectively, each being collected from two positions of the mixer. This procedure was repeated three times. With a total of six samples for each sampling time, the ignition loss at 950°C (corresponding to the pulp weight) was found, and the standard deviation of the weight loss based on the dry weight was found and this value was divided by 0.05 of the pulp content and multiplied by 100 to obtain a percentage which is taken as a dispersibility.

(B) Water Absorption Rate

In a glass tube having an inner diameter of 12.5 mm, 1 g of a sample was packed to a height of 8 cm, and the time (in second) necessary for water to permeate into the entire sample after the lower end of the glass tube was attached to the surface of water was found.

Example 1 and Comparative Example 1

On 10.0 parts of broad-leaved wood unbleached kraft pulp sheet (having a water content of 7.5 weight%), 20 parts of a 50 weight% glycerin aqueous solution was coated, left to stand at room

Japanese Patent Appln. No. 521917/95  
Your Ref.: 21164 JP  
(Our Ref.: W-57-77/961210)

temperature overnight, thereafter cut into about 3 cm cubes, and pulverized in a free mill M-Type 2 manufactured by Nara Kikai which was equipped with a screen having a pore diameter of 1 mm to obtain glycerin-containing pulverized pulp. (Example 1)

For comparison, the same procedure as in Example 1 was performed with the use of normal water instead of the glycerin aqueous solution to obtain pulverized pulp. (Comparative Example 1)

The property values of the distribution of the fiber length of the pulverized pulp obtained in the above (by wet screening test method), its mixing and dispersibility in cement powder by the dry method, its bulk density and water absorption rate are shown in Table 1.

Examples 2 to 5 and Comparative Examples 2 to 5

By subjecting various types of pulp to treatment in the same manner as in Example 1, they were impregnated with glycerin in an amount of 8% and thereafter pulverized to obtain pulverized pulp (Examples 2 to 5), and in the same manner, various types of pulp were treated with the use of normal water instead of the glycerin and thereafter pulverized to obtain pulverized pulp (Comparative Examples 2 to 5). With them, the measured values of the properties of the bulk specific gravity and the water absorption rate are shown in Table 1.

Reference Examples 1 to 9

The pulverized pulp obtained in Example 1 and Comparative Example 1 and other fibers as shown in Table 2 were impregnated with a glycerin aqueous solution, an ethylene glycol aqueous solution in an amount in weight% as shown in Table 2 or water and thereafter pulverized in the same manner as in Example 1 and Comparative Example 1 to obtain pulverized pulp.

Then, equiamounts of portland cement and silica powder and the above described pulverized pulp or fiber were mixed so as to make the amount of the pulverized pulp or the fiber 5 weight

Japanese Patent Appln. No. 521917/95  
 Your Ref.: 21164 JP  
 (Our Ref.: W-57-77/961210)

% and 3 weight % as shown in Table 2, dry-mixed in a mixer equipped with an agitator for 3 minutes, and thereafter 17 parts, based on 100 parts of the mixture, of water were added to the mixture and the obtained mixture was further agitated for 5 minutes to obtain a molding raw material.

Next, the molding raw material thus obtained was subjected to press molding (100 kg/cm<sup>2</sup>) to form a 6-mm thick plate, and the plate was cured at room temperature for 2 days in a sealed state and thereafter subjected to steam curing in an autoclave under the conditions of 10 kg/cm<sup>2</sup>×180°C×10 hours to obtain a cement plate. The result of measuring the flexural strength of the cement plate was shown in Table 2.

Table 1

		Example 1	Compa- rative Example 1	Example 2	Compa- rative Example 2	Example 3	Compa- rative Example 3
Fiber Name		L-wood, unbleached kraft pulp-(I)		L-wood, unbleached kraft pulp-(II),		L-wood, bleached kraft pulp	
Glycerin Content (wt.%)		10	0	8	0	8	0
Results of wet screening test by respective screens	Remaining on 25 meshes	88	88				
	Remaining on 25-40 meshes	87	22				
	Remaining on 40-80 meshes	18	11				
	Remaining on 80-150 meshes	5	9				
	Passed through 150 meshes	12	25				
Disper- sibility	After one minute (%)	3.0	9.6				
	After two minutes (%)	2.6	7.2				
	After three minutes (%)	2.6	2.8				
Others	Bulk specific gravity (g/cm <sup>3</sup> )	0.075	0.058	0.055	0.048	0.056	0.048
	Water absorption rate (sec)	60	174	155	336	29	41
	Water content (%)	10.5	8.0				

Japanese Patent Appln. No. 521917/95  
 Your Ref.: 21164 JP  
 (Our Ref.: W-57-77/961210)

Table 1 (-continued)

		Example 4	Comparative Example 4	Example 5	Comparative Example 5
Fiber Name		L-wood for dissolution sulfide pulp		L-wood, bleached sulfide pulp	
Glycerin Content (wt.%)		8	0	8	0
Results of wet screening test by respective screens	Remaining on 25 meshes				
	Remaining on 25-40 meshes				
	Remaining on 40-80 meshes				
	Remaining on 80-150 meshes				
	Passed through 150 meshes				
	After one minute (%)				
	After two minutes (%)				
	After three minutes (%)				
Others	Bulk specific gravity(g/cm <sup>3</sup> )	0.061	0.055	0.047	0.040
	Water absorption rate (sec)	28	36	25	84
	Water content (%)				

Table 2

	Reference Example No.								
	1 (*1)	2 (*2)	3	4	5	6	7	8	9
Name of Fiber	L-wood, unbleached kraft pulp-(I)				L-wood	Vinyon (Kuraray) VPB 1 d×1 mm		Rayon 1.5 d×5 mm	
Glycerin Content (wt.%)	10	0	20		8	8	0	10	0
Ethylene Glycol (wt.%)				10					
Addition Ratio of Pulp to Cement Plate (%)	5	5	5	5	5	3	3	3	3
Flexural Strength (kg/cm <sup>2</sup> )	204	161	212	193	189	191	140	197	104

(\*1) Pulverized pulp of Example 1 was used.

(\*2) Pulverized pulp of Comparative Example 1 was used.

From the results of Examples 1 to 6, Comparative Examples 1 to 5 and Reference Examples 1 to 9, the following would clearly be understood.





Japanese Patent Appln. No. 521917/95  
Your Ref.: 21164 JP  
(Our Ref.: W-57-77/961210)

Compared to the pulp which is impregnated with water without using glycerin and thereafter pulverized, the pulp which is impregnated with glycerin and thereafter pulverized has (a) a small content of finely divided pulp; (b) excellent mixing properties with the cement matrix in the dry method to uniformly mix in a short time; (c) a large bulk specific gravity, good wetting characteristics and a high water absorption rate; (d) a remarkable contribution to the flexural strength of a cement plate when added to the cement plate; and (e) a remarkably reduced pulverization power on pulverizing pulp.